

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. November 2000 (30.11.2000)

PCT

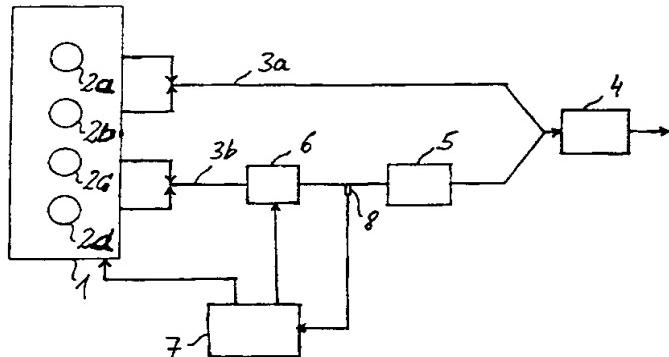
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/71868 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: F01N 3/20. (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE).
- 3/28, 3/08, B01D 53/94, 53/90, 53/32
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02623
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. März 2000 (24.03.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 22 960.0 19. Mai 1999 (19.05.1999) DE
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÖGNER, Walter [DE/DE]; Neckarhalde 24, D-71686 Remseck (DE). HARTWEG, Martin [DE/DE]; Am Wall 5, D-89155 Erbach (DE). KONRAD, Brigitte [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 14, D-89134 Blaustein (DE). KRUTZSCH, Bernd [DE/DE]; Eichendorffstrasse 8, D-73770 Denkendorf (DE). WEIBEL, Michel [FR/DE];

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: EXHAUST GAS CLEANING SYSTEM HAVING INTERNAL AMMONIA PRODUCTION FOR REDUCING NITROGEN OXIDES

(54) Bezeichnung: ABGASREINIGUNGSANLAGE MIT INTERNER AMMONIAKERZEUGUNG ZUR STICKOXIDREDUKTION



WO 00/71868 A1

(57) Abstract: The invention relates to an exhaust gas cleaning system for at least removing nitrogen oxides contained in the exhaust gas of a combustion source. The inventive exhaust gas cleaning system comprises an ammonia producing catalytic converter (5) for producing ammonia by using constituents of at least a portion of the exhaust gas emitted by the combustion source (1) during operating phases in which ammonia is produced. The exhaust gas cleaning system also comprises a nitrogen oxide reduction catalytic converter (4) which is arranged downstream from the ammonia producing catalytic converter and which is provided for reducing nitrogen oxides contained in the emitted exhaust gas of the combustion source by using the produced ammonia as a reducing agent. According to the invention, a plasma generator (6) is connected upstream from said ammonia producing catalytic converter (5) and serves to produce, using plasma technology, reactive particles which consist of the constituents of the exhaust gas fed to the ammonia producing catalytic converter and which promote the ammonia producing reaction during operating phases in which ammonia is produced. This ensures an adequate production of ammonia also in the case of relatively low exhaust gas temperatures. The invention also relates to the use of said exhaust gas cleaning system, for example, for cleaning the waste gas of motor vehicle internal combustion engines which are mainly operated with a lean mixture.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden mit einem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) zur Erzeugung von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*



Bernsteinstrasse 30, D-70619 Stuttgart (DE). WEN-NINGER, Günter [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 36 A, D-70599 Stuttgart (DE).

(74) Anwälte: DAHMEN, Toni usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, FTP - C 106, D-70546 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

eines Teils der von der Verbrennungsquelle (1) emittierten Abgases während Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen und mit einem nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator (4) zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel. Erfundungsgemäß ist dem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) ein Plasmagenerator (6) zur plasmatechnischen Erzeugung von die Ammoniakerzeugungsreaktion fördernden, reaktiven Teilchen aus Bestandteilen des dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführten Abgases während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen vorgeschaltet. Dies gewährleistet eine ausreichende Ammoniakerzeugung auch bei relativ niedrigen Abgastemperaturen. Verwendung z.B. zur Reinigung des Abgases von überwiegend mager betriebenen Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren.

Abgasreinigungsanlage mit interner  
Ammoniakerzeugung zur Stickoxidreduktion

---

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Abgasreinigungsanlagen dieser Art werden insbesondere zur Abgasreinigung bei Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren verwendet und sind z.B. in den Offenlegungsschriften EP 0 802 315 A2 und WO 97/17532 A1 beschrieben. Sie beinhalten einen Stickoxidreduktionskatalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel, abgekürzt als SCR-Verfahren bezeichnet. Um den Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt nicht als Vorrat in einem Tank bereithalten zu müssen, ist dem Stickoxidreduktionskatalysator ein Ammoniakerzeugungskatalysator vorgeschaltet, der den benötigten Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle emittierten Abgases während entsprechender Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen intern erzeugt, speziell durch eine Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid. In diesen Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen wird für das dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführte Abgas ein flettes Luftverhältnis eingestellt, um ausreichend Wasserstoff zur Verfügung zu haben. Unter fettem und magerem Luftverhältnis, auch Lambdawert genannt, wird hierbei wie

-2-

üblich eine von der stöchiometrischen Zusammensetzung in Richtung kraftstoffreich bzw. sauerstoffreich abweichende Zusammensetzung des Abgases bzw. des zugehörigen, in der Verbrennungsquelle verbrannten Brennstoffgemischs verstanden. Dabei wird unter anderem schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen angestrebt, die Verbrennungsquelle möglichst viel im Magerbetrieb und möglichst wenig im Fettbetrieb zu betreiben, z.B. dadurch, daß längere Magerbetriebsphasen mit kurzzeitigen Fettbetriebsphasen abwechseln oder im Fall einer mehrzylindrigen Brennkraftmaschine nur ein Teil der Zylinder bevorzugt ebenfalls nur zeitweise fett, die übrigen Zylinder dagegen kontinuierlich mager betrieben werden.

Als Ammoniakerzeugungskatalysator wird üblicherweise ein Dreiwegekatalysator eingesetzt, der als Katalysatormaterial z.B. Pt und/oder Rh auf einem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger beinhaltet, das geeignet ist, die Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid zu Ammoniak zu katalysieren. Es zeigt sich jedoch, daß ohne weitere Maßnahmen die Selektivität für eine effektive Ammoniakkbildung durch diese Synthesereaktion erst bei ausreichend hoher Temperatur in der Größenordnung ab etwa 250°C bis 300°C gegeben ist. Dies liegt vor allem daran, daß die Selektivität dieser katalytischen Ammoniaksynthesereaktion erst ab dieser Temperatur auf einen für die Praxis brauchbaren Wert ansteigt.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage der eingangs genannten Art zugrunde, bei der im Ammoniakerzeugungskatalysator Ammoniak auch schon bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb von etwa 250°C bis 300°C in nennenswerten Mengen synthetisiert werden kann und als Reduktionsmittel zur Stickoxidreduktion zur Verfügung steht.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Diese Anlage beinhaltet charakteristischerweise einen

- 3 -

dem Ammoniakerzeugungskatalysator vorgeschalteten Plasmage-  
nerator. Von diesem wird wenigstens zeitweise während der  
Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen ein Plasma generiert,  
durch welches das anschließend dem Ammoniakerzeugungskata-  
lysator zugeführte Abgas hindurchgeleitet wird. Die Plasma-  
erzeugungsparameter werden dabei so eingestellt, daß aus  
Bestandteilen des hindurchgeleiteten Abgases reaktive Teil-  
chen, wie H-, OH- und/oder O<sub>2</sub>-Radikale, gebildet werden,  
welche die Ammoniakerzeugungsreaktion im Ammo-  
niakerzeugungskatalysator fördern. Damit kann speziell im  
niedrigen Temperaturbereich, in welchem die Ammoniaksynthe-  
sereaktion aus den Abgasbestandteilen ohne weitere Hilfs-  
mittel nicht effektiv abläuft, bereits Ammoniak in merkli-  
cher Menge intern erzeugt werden, der dann zur Stickoxidre-  
duktion zur Verfügung steht. Eine externe Zudosierung von  
Ammoniak oder eines Vorläuferprodukts in diesen Zeiträumen  
mit relativ niedriger Ammoniakerzeugungskatalysatortempera-  
tur kann daher im allgemeinen entfallen, ohne daß auf eine  
effektive, ammoniakbasierte Stickoxidreduktion verzichtet  
werden muß.

Bei einer nach Anspruch 2 weitergebildeten Abgasreinigungs-  
anlage sind Mittel zur Erfassung der Ammoniakerzeugungskata-  
lysatortemperatur und eine Plasmasteuereinheit dergestalt  
vorgesehen, daß während der Ammoniakerzeugungs-  
Betriebsphasen das Plasma zur Erzeugung reaktiver Teilchen  
genau in den Zeiträumen bereitgestellt wird, in denen die  
Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators unterhalb ei-  
nes vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt. Dieser ist  
zweckmäßigerweise so gewählt, daß bei Temperaturen über dem  
Schwellwert eine effektive Ammoniaksynthese im Ammoniaker-  
zeugungskatalysator auch ohne die plasmatechnisch erzeugten  
reaktiven Teilchen bewirkt wird. In einer weiteren, bevor-  
zugten Ausgestaltung dieser Maßnahme ist die betreffende  
Plasmasteuereinheit auf einen Temperaturschwellwert zwi-  
schen 200°C und 300°C ausgelegt, vorzugsweise auf einen  
solchen von etwa 250°C. Es zeigt sich, daß unterhalb dieses

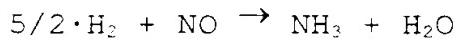
- 4 -

Temperaturbereichs eine effektive plasmagestützte Ammoniaksynthese und oberhalb dieses Temperaturbereichs eine effektive Ammoniaksynthese schon ohne zusätzliche Plasmaaktivierung bewirkt werden kann.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend beschrieben.

Die einzige Figur zeigt ein schematisches Blockdiagramm einer Brennkraftmaschine mit zugeordneter Abgasreinigungsanlage.

Die gezeigte Abgasreinigungsanlage dient zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle in Form eines Vierzylinder-Verbrennungsmotors 1, wie er insbesondere in Kraftfahrzeugen als überwiegend mager betriebene Brennkraftmaschine einsetzbar ist. Von den vier Zylindern 2a bis 2d sind ein erster und zweiter Zylinder 2a, 2b parallel an einen ersten Abgasleitungszweig 3a und ein dritter und vierter Zylinder 2c, 2d an einen zum ersten parallelen zweiten Abgasleitungszweig 3b angeschlossen. Beide Abgasleitungszweige 3a, 3b münden gemeinsam in einen Stickoxidreduktionskatalysator 4. Im zweiten Abgasleitungszweig 3b ist stromaufwärts des Stickoxidreduktionskatalysators 4 ein Ammoniakerzeugungskatalysator 5 angeordnet. Dieser kann z.B. von einem Dreiwegekatalysator gebildet sein, der ein Pt- und/oder Rh-Katalysatormaterial auf einem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial beinhaltet, das in der Lage ist, bei ausreichend hoher Temperatur die Synthese von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoffmonoxid gemäß der Reaktionsgleichung



zu katalysieren. Wenn keine anderweitigen Maßnahmen getroffen werden, lässt sich damit Ammoniak bei Temperaturen von mindestens etwa 250°C bis 300°C mit ausreichender Selektivität synthetisieren. Der Ammoniak kann dann im Stickoxi-

-5-

dreduktionskatalysator 4 als Stickoxidreduktionsmittel eingesetzt werden.

Um auch bei niedrigeren Temperaturen unterhalb von etwa 250°C bis 300°C schon merkliche Mengen an Ammoniak zur Stickoxidreduktion bereitstellen zu können, ist dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 im zweiten Abgasleitungszweig 3b ein Plasmagenerator 6 vorgeschaltet. Mit dem Plasmagenerator 6 kann an der betreffenden Stelle im zweiten Abgasleitungszweig 3b ein Plasma gezündet werden, durch welches das vom dritten und vierten Zylinder 2c, 2d der Brennkraftmaschine 1 emittierte, über den zweiten Abgasleitungszweig 3b geführte Abgas vor Erreichen des Ammoniakerzeugungskatalysators 5 hindurchgeleitet wird. Die Plasmaparameter werden so gewählt, daß aus im durchströmenden Abgas enthaltenen Bestandteilen reaktive Teilchen, insbesondere Radikale, gebildet werden, welche die Ammoniaksynthesereaktion im nachfolgenden Ammoniakerzeugungskatalysator 5 begünstigen, wie H-, OH- und O<sub>2</sub>H-Radikale. Der Plasmagenerator 6 wird von einer Plasmasteuereinheit angesteuert, die im gezeigten Beispiel von einem Motorsteuergerät 7 gebildet ist, das zusätzlich die Brennkraftmaschine 1 und die übrigen Komponenten der Abgasreinigungsanlage nach herkömmlichen Steuerungsprinzipien steuert.

Dabei kann der Plasmagenerator 6 von der Plasmasteuereinheit 7 in Abhängigkeit von der Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators 5 gesteuert werden. Zur Erfassung der Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur ist im zweiten Abgasleitungszweig 3b zwischen Plasmagenerator 6 und Ammoniakerzeugungskatalysator 5 ein Temperatursensor 8 vorgesehen, der die Temperatur des dortigen Abgasstroms mißt, die ein eindeutiges Maß für die Temperatur des von diesem Abgasstrom aufgeheizten Ammoniakerzeugungskatalysators 5 ist. Es versteht sich, daß alternativ die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur auch auf andere Weise erfaßt werden kann, z.B. durch einen Temperatursensor direkt im Ammonia-

- 6 -

kerzeugungskatalysator 5 oder durch eine indirekte Abgasstemperaturbestimmung aus den Betriebsparametern der Brennkraftmaschine 1.

Mit dem gezeigten Aufbau lässt sich folgende vorteilhafte Betriebsweise für die Brennkraftmaschine 1 und die zugehörige Abgasreinigungsanlage realisieren. Die Brennkraftmaschine 1 wird schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen möglichst viel im Magerbetrieb gefahren. Dazu können die beiden ersten Zylinder 2a, 2b kontinuierlich mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch, d.h. mit Luft/Kraftstoff-Verhältnissen  $\lambda$  größer als der stöchiometrische Wert eins, betrieben werden. Dementsprechend liegt das Luftverhältnis  $\lambda$  des von diesen beiden Zylindern 2a, 2b in den ersten Abgasleitungszweig 3a emittierten Abgases über dem stöchiometrischen Wert eins. Eine solche Abgaszusammensetzung weist neben überschüssigem Sauerstoff in der Regel auch eine erhöhte Menge an Stickoxiden auf. Um diese im Stickoxidreduktionskatalysator 4 wirksam durch selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak als Reduktionsmittel umsetzen zu können, wird über den zweiten Abgasleitungszweig 3b der benötigte Ammoniak im laufenden Betrieb erzeugt.

Dazu werden der dritte und vierte Zylinder 2c, 2d wenigstens zeitweise in entsprechenden Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Dementsprechend liegt das Luftverhältnis  $\lambda$  des von diesen Zylindern 2c, 2d in den zweiten Abgasleitungszweig 3b emittierten Abgases unter dem stöchiometrischen Wert eins. Eine solche Abgaszusammensetzung enthält neben unverbrannten Kohlenwasserstoffen zusätzlich auch Wasserstoff und eine gewisse Menge Stickoxide. Je nach der anhand einer Abgastemperaturmessung durch den Temperatursensor 8 oder auf andere Weise ermittelten Temperatur im Ammoniakerzeugungskatalysator 5 wird der Plasmagenerator 6 ein- und ausgeschaltet.

- 7 -

Speziell bleibt der Plasmagenerator 6 abgeschaltet, solange die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur über einem vorgegebenen Temperaturschwellwert liegt, der vorzugsweise auf ca. 250°C, allgemein auf einen geeigneten Wert z.B. im Bereich zwischen 200°C und 300°C festgesetzt wird. Der jeweils fallabhängig am besten geeignete Temperatursollwert kann an der Plasmasteuereinheit eingestellt werden. In diesem höheren Temperaturbereich durchquert der angefettete Abgasstrom im zweiten Abgasleitungszweig 3b unbeeinflußt den Plasmagenerator 6 und gelangt in den Ammoniakerzeugungskatalysator 5, in welchem aus den Abgasbestandteilen Wasserstoff und Stickstoffmonoxid gemäß der obigen Synthesereaktion Ammoniak erzeugt wird. Bei diesen Temperaturen von mehr als etwa 250°C bis 300°C läuft die Synthesereaktion mit hoher Selektivität unter der katalytischen Wirkung des dortigen Katalysatormaterials und damit sehr effektiv ab. Der erzeugte Ammoniak gelangt mit dem Abgasstrom des zweiten Abgasleitungszweiges 3b zum Stickoxidreduktionskatalysator 4, wo er als Reduktionsmittel zur selektiven katalytischen Reduktion der Stickoxide wirkt, die in den beiden, dem Stickoxidreduktionskatalysator 4 zugeführten Abgasströmen der parallelen Abgasleitungszweige 3a, 3b enthalten sind. Bei dieser Reduktionsreaktion werden die Stickoxide zu Stickstoff unter Bildung von Wasser reduziert.

Wenn während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphase die Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur unterhalb des vorgegebenen Schwellwertes liegt, wird der Plasmagenerator 6 durch die Plasmasteuereinheit 7 aktiv betrieben. Das vom dritten und vierten Zylinder 2c, 2d in den zweiten Abgasleitungszweig 3b emittierte Abgas durchquert dann im Plasmagenerator 6 das gezündete Plasma, wodurch die erwähnten reaktiven Teilchen, vor allem H-, OH- und/oder O<sub>2</sub>H-Radikale, gebildet werden, die mit dem Abgasstrom zum Ammoniakerzeugungskatalysator 5 gelangen und dort bewirken, daß die Ammoniaksynthesereaktion trotz der bei diesen niedrigen Temperaturen

-8-

noch niedrigen Selektivität bezüglich Ammoniakbildung schon in einem Maß abläuft, das zur Bereitstellung einer für die nachfolgende Stickoxidreduktion im Stickoxidreduktionskatalysator 4 genügenden Ammoniakmenge ausreicht. Sobald dann durch den weiteren Betrieb der Brennkraftmaschine 1 die Abgastemperatur über den Temperaturschwellwert ansteigt, schaltet die Plasmasteuereinheit 7 den Plasmagenerator 6 ab.

Je nach Anwendungsfall wechseln beim Betrieb des dritten und vierten Zylinders 2c, 2d und der zugehörigen Abgasreinigungskomponenten im zweiten Abgasleitungszweig 3b die beschriebenen Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen, in denen eine fette Abgaszusammensetzung für das den Ammoniakerzeugungskatalysator 5 durchströmende Abgas eingestellt wird, mit Magerbetriebsphasen ab, in denen diese beiden Zylinder 2c, 2d mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben werden, oder es erfolgt kontinuierlich der beschriebene Ammoniakerzeugungsbetrieb. Wenn der dritte und der vierte Zylinder 2c, 2d wenigstens zeitweise auch im Magerbetrieb gefahren werden, hält die Plasmasteuereinheit 7 den Plasmagenerator 6 in diesen Magerbetriebsphasen abgeschaltet. Der nachgeschaltete Dreiegekatalysator 5 dient während der Magerbetriebsphasen nicht primär der Ammoniaksynthese, sondern erfüllt vorrangig seine für einen Dreiegekatalysator übliche Abgasreinigungsfunktion zur Reinigung eines mageren Abgasstroms. Ein solcher zeitweiser Magerbetrieb des in Fettbetriebsphasen Ammoniak erzeugenden Systemteils ist insbesondere dann möglich, wenn eine Ammoniakspeicherkomponente vorhanden ist, z.B. dadurch, daß der Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder der Stickoxidreduktionskatalysator 4 eine gewisse Ammoniakspeicherfähigkeit besitzen oder ein zusätzlicher Ammoniakspeicher, z.B. in Form eines Ammoniakadsorptionskatalystors, zwischen dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 und dem Stickoxidreduktionskatalysator 4 angeordnet ist. In diesem Fall wird das System so ausgelegt, daß der ammoniakerzeugende Systemteil in

- 9 -

den Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen mehr Ammoniak erzeugt als zur gleichen Zeit für die Stickoxidreduktion benötigt wird, so daß der überschüssige Ammoniak zwischengespeichert werden kann und in einer anschließenden Magerbetriebsphase des ammoniakerzeugenden Systemteils zur kontinuierlichen Stickoxidreduktion zur Verfügung steht.

Als eine weitere Variante kann in herkömmlicher Weise ein Systembetrieb mit wechselnden Stickoxidadsorptions- und Stickoxiddesorptionsphasen vorgesehen sein, wozu die Abgasreinigungsanlage dann wenigstens einen entsprechenden Stickoxidadsorber an geeigneter Stelle im Abgasstrang aufweist, z.B. vor oder hinter dem Ammoniakerzeugungskatalysator 5 oder in einem zu dessen Abgasleitungszweig parallelen Abgasleitungszweig.

Es versteht sich, daß sich die erfindungsgemäße Kombination von Ammoniakerzeugungskatalysator und vorgeschaltetem, abgastemperaturabhängig steuerbarem Plasmagenerator außer für das gezeigte Beispiel auch für Systeme mit einer anderen instationären oder stationären Verbrennungsquelle mit zugehörigem, aus einem oder mehreren parallelen Teilsträngen bestehendem Abgasstrang anwenden läßt. Des weiteren versteht sich, daß die Abgasreinigungsanlage in nicht gezeigter Weise je nach Bedarf weitere herkömmliche Abgasreinigungskomponenten beinhalten kann.

In allen Fällen ermöglicht es die Erfindung, wie anhand der oben erwähnten Beispiele deutlich wird, im Abgas einer Brennkraftmaschine oder einer beliebigen anderen instationären oder stationären Verbrennungsquelle enthaltene

-10-

Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion mit intern erzeugtem Ammoniak als Reduktionsmittel in einem breiten Abgastemperaturbereich zwischen etwa 200°C und etwa 500°C oder allgemeiner zwischen etwa 150°C und etwa 700°C umzusetzen, wobei es in der Regel nicht notwendig ist, Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt, wie z.B. Harnstoff, in einem Vorratstank bereitzuhalten.

- 11 -

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des von einer Verbrennungsquelle, insbesondere eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors, emittierten Abgases wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden mit

- einem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) zur Erzeugung von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle (1) emittierten Abgases während Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen und
- einem dem Ammoniakerzeugungskatalysator nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator (4) zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel,

gekennzeichnet durch

- einen dem Ammoniakerzeugungskatalysator (5) vorgesetzten Plasmagenerator (6) zur plasmatechnischen Erzeugung von die Ammoniakerzeugungsreaktion im Ammoniakerzeugungskatalysator fördernden, reaktiven Teilchen aus Bestandteilen des dem Ammoniakerzeugungskatalysator zugeführten Abgases während der Ammoniakerzeugungs-Betriebsphasen.

2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, weiter

gekennzeichnet durch

- Mittel (8) zur Ermittlung der Temperatur des Ammoniakerzeugungskatalysators (5) und
- eine Plasmasteuereinheit (7), welche den Plasmagenerator (6) aktiviert hält, wenn die ermittelte Ammoniaker-

-12-

zeugungskatalysatortemperatur unterhalb eines vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt, und sie deaktiviert hält, wenn die ermittelte Ammoniakerzeugungskatalysatortemperatur oberhalb des vorgebbaren Temperaturschwellwertes liegt.

3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmasteuereinheit (7) auf einen Temperaturschwellwert zwischen 200°C und 300°C, vorzugsweise etwa 250°C, ausgelegt ist.

1/1

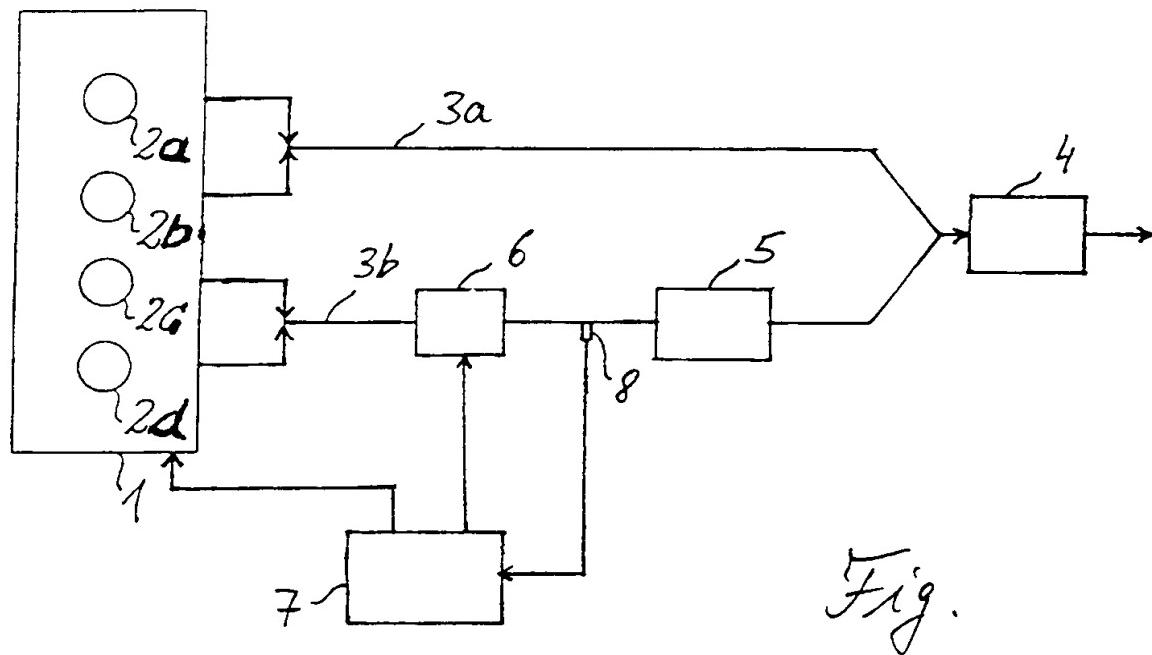
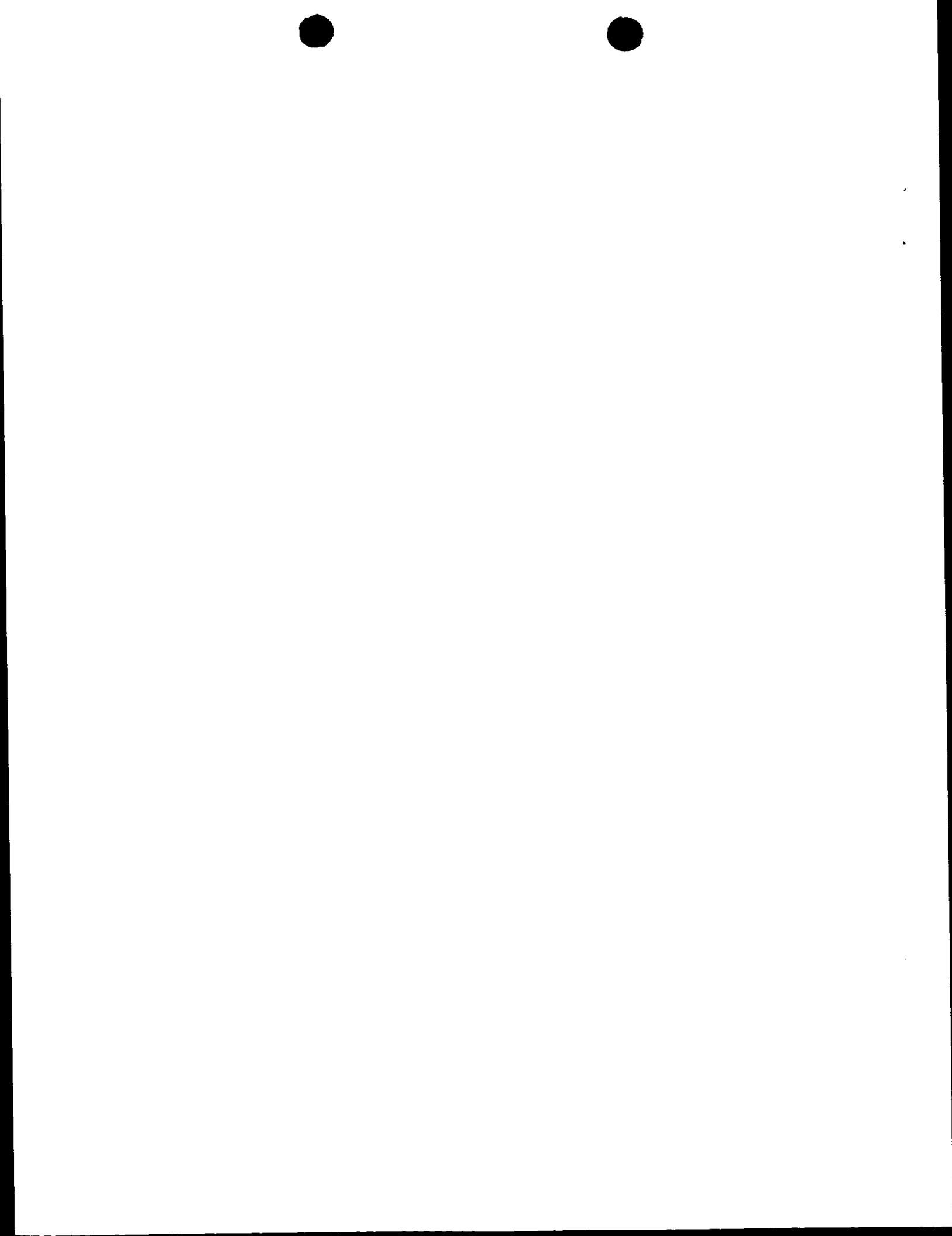


Fig.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/02623

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	F01N3/20	F01N3/28	F01N3/08	B01D53/94	B01D53/90
	B01D53/32				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F01N B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 22 October 1997 (1997-10-22) cited in the application column 6, line 57 -column 8, line 32 figure 1	1
A	DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) 26 September 1996 (1996-09-26) column 3, line 33 -column 4, line 46 figure 1	1
A	US 3 767 764 A (DOLBEAR G) 23 October 1973 (1973-10-23) column 3, line 31 - line 41 figure	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2000

Date of mailing of the international search report

19/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ingegneri, M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0802315	A 22-10-1997	JP 10002219 A	KR 202811 B	06-01-1998 15-06-1999
		US 5974793 A		02-11-1999
DE 19510804	A 26-09-1996	NONE		
US 3767764	A 23-10-1973	NONE		

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Int. Sonales Altenzeichen  
PCT/EP 00/02623

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 F01N3/20 F01N3/28 F01N3/08 B01D53/94 B01D53/90  
B01D53/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 F01N B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 57 -Spalte 8, Zeile 32 Abbildung 1	1
A	DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) 26. September 1996 (1996-09-26) Spalte 3, Zeile 33 -Spalte 4, Zeile 46 Abbildung 1	1
A	US 3 767 764 A (DOLBEAR G) 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 41 Abbildung	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipes oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

6. Juli 2000

19/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ingegneri, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02623

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0802315 A	22-10-1997	JP 10002219 A KR 202811 B US 5974793 A	06-01-1998 15-06-1999 02-11-1999
DE 19510804 A	26-09-1996	KEINE	
US 3767764 A	23-10-1973	KEINE	

**VERMITTLUNG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>29605/WO/1</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/02623</b>	Internationales Anmelddatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/03/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>19/05/1999</b>
Anmelder		

**DAIMLERCHRYSLER AG**

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.  **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3.  **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

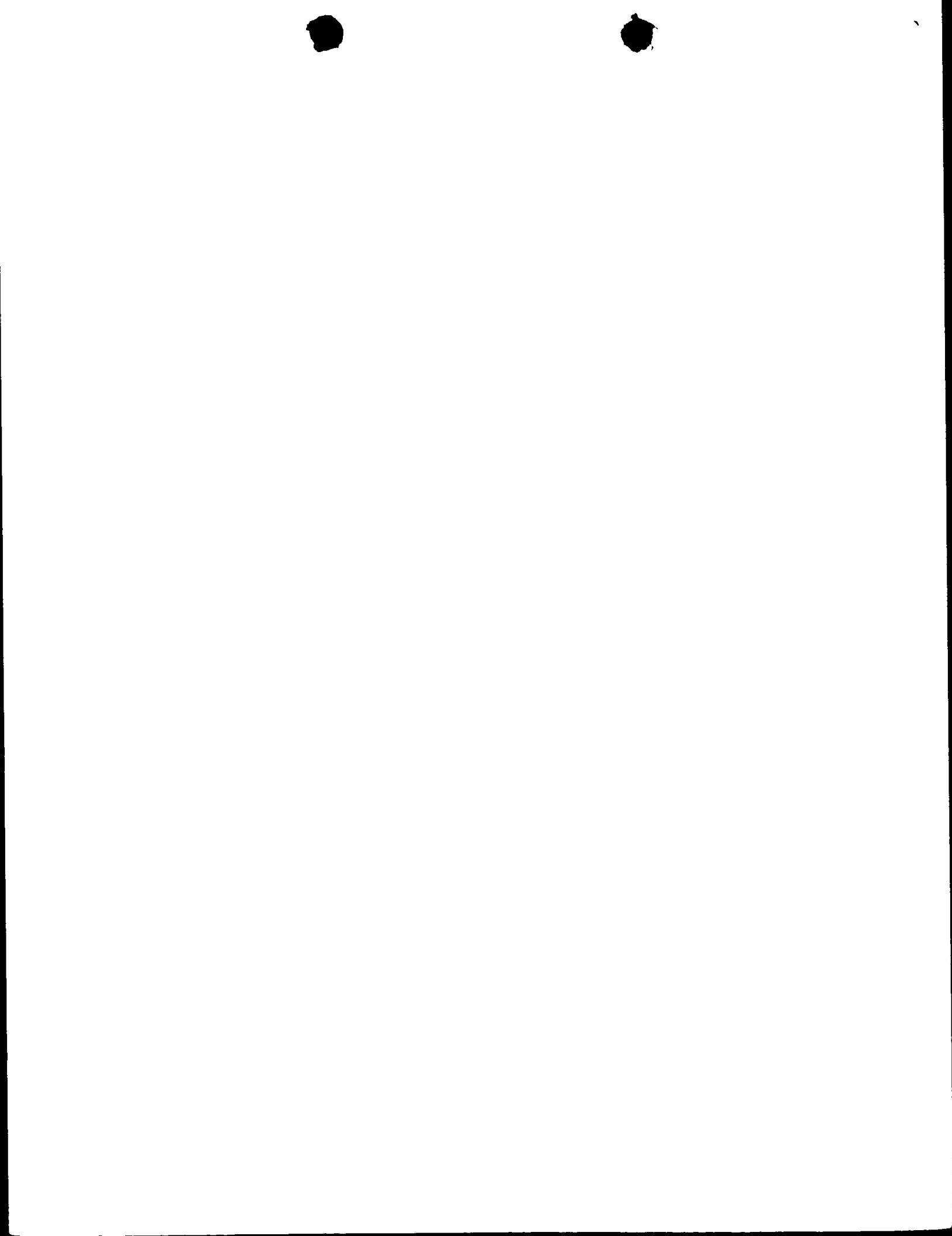
**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

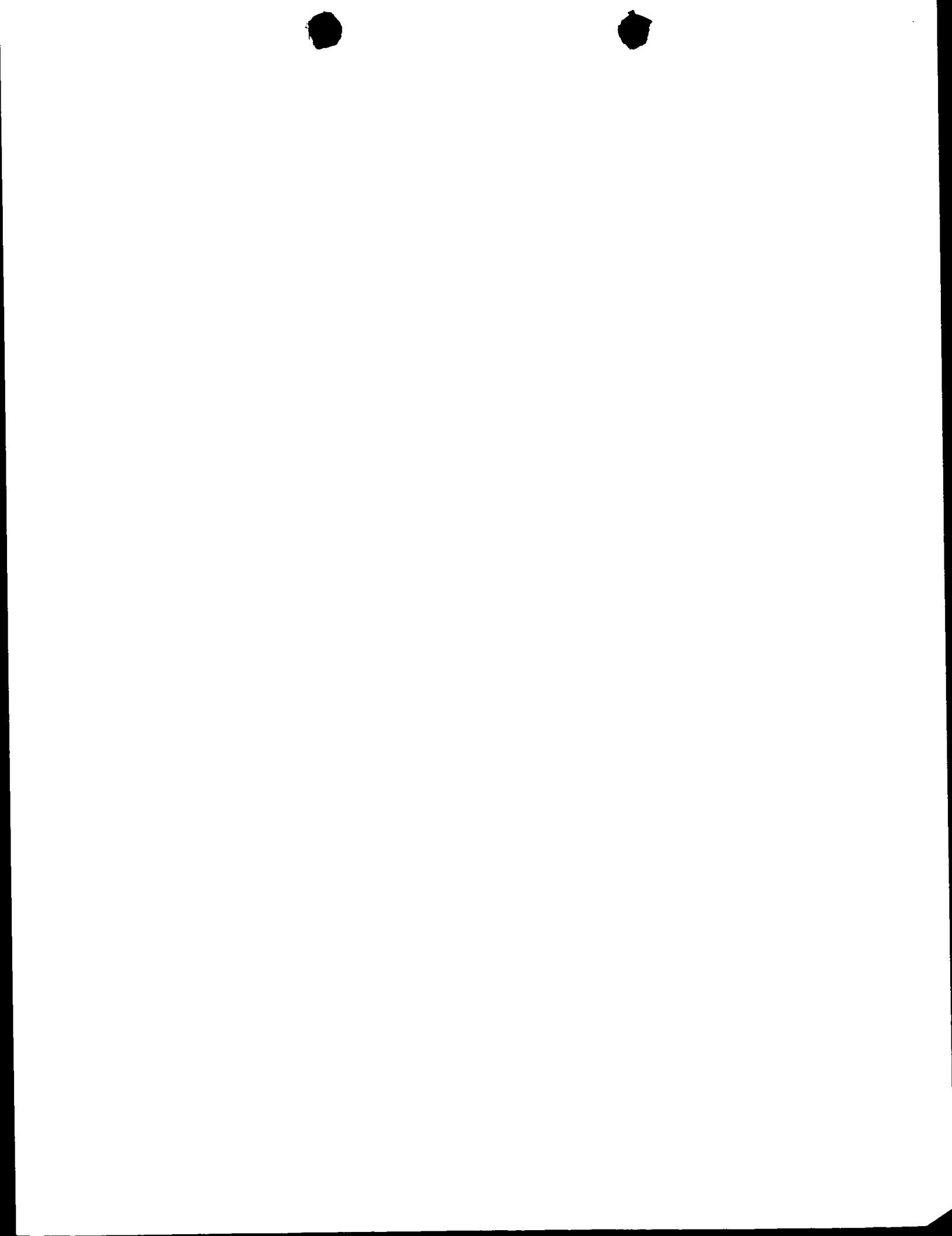
Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02623

Feld III

WORTLAUT DER ZUSAMMENFASSUNG (Fortsetzung von Punkt 5 auf Blatt 1)

- streichen von allen Ziffern an der linke Seite
- Zeile 6, einfügen "(5)" nach "Ammoniakerzeugungskatalysator"
- Zeile 8, einfügen "(1)" nach "Verbrennungsquelle"
- Zeile 11, einfügen "(4)" nach "Sickoxidreduktionskatalysator"
- Zeile 15, einfügen "(5)" nach "Ammoniakerzeugungskatalysator"
- Zeile 16, einfügen "(6)" nach "Plasmagenerator"



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

#### **Internationales Aktenzeichen**

PCT/EP 00/02623

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

**IPK 7 F01N3/20 F01N3/28 F01N3/08**  
**B01D53/32**

B01D53/94

B01D53/90

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
**IPK 7 FOIN B01D**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen.

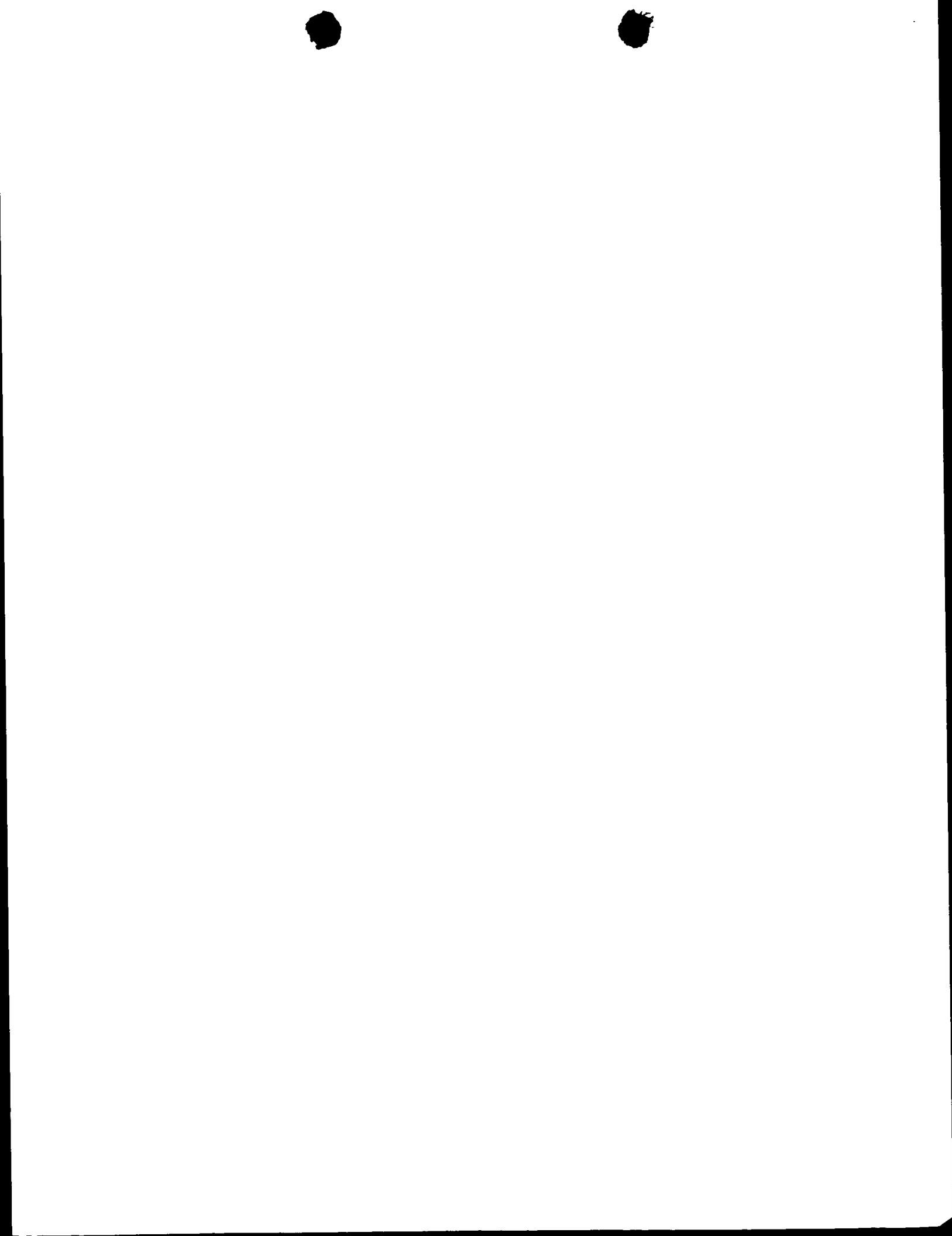
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und suchbegriffe)

EPO-Internal WPT Data PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 802 315 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 6, Zeile 57 - Spalte 8, Zeile 32 Abbildung 1 ---	1
A	DE 195 10 804 A (DORNIER GMBH) 26. September 1996 (1996-09-26) Spalte 3, Zeile 33 - Spalte 4, Zeile 46 Abbildung 1 ---	1
A	US 3 767 764 A (DOLBEAR G) 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 41 Abbildung -----	1

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2000	19/07/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Ingegneri, M



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02623

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0802315 ✓ A	22-10-1997	JP	10002219 A	06-01-1998
		KR	202811 B	15-06-1999
		US	5974793 A	02-11-1999
DE 19510804 ✓ A	26-09-1996	KEINE		
US 3767764 ✓ A	23-10-1973	KEINE		

P E

Sept 19 2001

PAENT & TRADEMA

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

Date of mailing (day/month/year)
30 November 2000 (30.11.00)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAHMEN, Toni  
 DaimlerChrysler AG  
 Intellectual Property Management  
 FTP - C 106  
 D-70546 Stuttgart  
 ALLEMAGNE

FTP	
Eing.	08. Dez. 2000
UT,	
z. Erledigung	FTP/E
Frist	FTP/P
	FTP/S

Applicant's or agent's file reference  29605/WO/1	<b>IMPORTANT NOTICE</b>	
International application No.  PCT/EP00/02623	International filing date (day/month/year)  24 March 2000 (24.03.00)	Priority date (day/month/year)  19 May 1999 (19.05.99)
Applicant  DAIMLERCHRYSLER AG et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
**US**

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
**EP,JP**

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 30 November 2000 (30.11.00) under No. WO 00/71868

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  J. Zahra  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

